

# 公開特許公報

① 特開昭 52-784

④ 公開日 昭52.(1977) 1. 6

② 特願昭 50-134202

② 出願日 昭50.(1975) 11.10

審査請求 未請求 (全3頁)

庁内整理番号

7433 4A

⑤ 日本分類

139C102

⑤ Int.Cl?

C09K 11/46

(4000円) 特 許 願  
昭和50年11月10日  
特許庁長官 齊藤英雄殿  
1. 発明の名称  
ケイコウダイ 優先権主張  
酸化イットリウム蛍光体の 1974年1月14日  
劣化防止方法 S.N. 523,941  
2. 発明者  
住 所 アメリカ合衆国、ニューヨーク州、エルミラ、  
マウント・ゾーア・ストリート、840  
氏 名 ハロルド・デニス・ウィルコックス(ほか2名)  
3. 特許出願人  
住 所 アメリカ合衆国、ペンシルベニア州、ピッツバーグ、  
ゲイトウェイ・センター(書地なし)  
名 称 (711) ウエスタン・ハウス・エレクトリック・  
コーポレーション  
代表者 ジェイ・ビー・フアーガソン  
国 籍 アメリカ合衆国  
4. 代 理 人 〒100  
住 所 東京都千代田区丸の内二丁目4番1号  
丸の内ビルディング 4階  
電話 (216) 5811(代表)  
氏 名 (5787) 弁護士 曾 我 道 照  
5. 添付書類の目録  
(1) 明 細 書 / 通  
(2) 委 任 状 / 通  
(3) 優先権証明書 / 通  
(4) 願 書 副本 / 通

50 131202

## 明 細 書

1. 発明の名称  
酸化イットリウム蛍光体の劣化防止方法  
2. 特許請求の範囲  
重クロム酸イオンを含有する水性スラリー中の  
酸化イットリウム蛍光体の劣化を防止する方法  
において、選定数のポリカルボン酸アンモニウ  
ムを前記スラリーに添加することを特徴とする方  
法。  
3. 発明の詳細な説明  
この発明は酸化イットリウム蛍光体の取扱い  
方法、更に詳しくはカラーテレビジョン受像管  
における酸化イットリウム製作の際の使用法に  
関する。  
酸化イットリウムはカラーテレビジョン受像  
管における赤色蛍光陰極蛍光物質として使用さ  
れている。この蛍光体は微細に粉砕された物質  
で、水性スラリーから受像管フェースプレート上  
に選択的に析出させ、ホットレジスト法によつて  
適所に固着される。高度に自由化された高速度

1 生産操作においては大量の蛍光体スラリーを維持 1  
2 することが必要である。このスラリーはホットレジ 2  
3 スト法に必要なクロム酸陰イオンを含有する増 3  
4 感剤を含有する。 4  
5 この工業における頻発する問題は長期にわた 5  
6 るとスラリー中の酸化イットリウム蛍光体の効率 6  
7 の周知の劣化である。このことは生産ラインが 7  
8 週末にわたつて休止されたときに特に顕著であ 8  
9 る。スラリー中で水の存在の下に酸化イットリウ 9  
10 ム蛍光体は該蛍光体表面上で水酸化イットリウ 10  
11 ムに徐々に転化する。水酸化イットリウムはゼ 11  
12 ラチン状であり、2つの問題を生ずる。第1に、12  
13 この水酸化イットリウムはスラリーからクロム酸 13  
14 塩(クロメート)イオンを吸収し、スラリーの光 14  
15 感受性を低下させる。第2にゼラチン状の稠度 15  
16 がフェースプレートから所望しない被覆部分を 16  
17 洗浄除去することを困難となす。この第2の難 17  
18 点はカラースクリーン上に析出した最後の蛍光 18  
19 体である赤色蛍光体の青色および緑色蛍光体へ 19  
20 の粘着を生じ、完成製品に貧困なカラー出力と 20

して表われるクロス汚染と呼ばれる汚染を生ずる。

カラテレビ工業界は種々の技術によつてこの周知の問題を最小となすよう探究してきた。最も早期の研究は水酸化物の生成および起るクロマトイオンの吸着を防止する物理的および化学的障壁として作用する種々の被覆を個々の蛍光体粒子上に付与することから成るものであつた。使用された若干の被覆は細かく粉砕したシリカ、ゲルマニアおよびフッ化物の層であるが、このような被覆について問題となることは所望の粒子寸法を得るために蛍光体粒子をボールミル処理のような多くの処理工程にかけなければならず、これらの処理は被覆の有効性を損うものであることである。

この問題を処理する他の試みはスラリー中に緩衝剤を混合してスラリーのpHを制御して加水分解を最小となし、加水分解によつて起る蛍光体の劣化を最小となすことである。使用された緩衝剤は代表的には水酸化アンモニウムであり、

特開第52-784(2)  
pH値を約9〜9.5の塩基性に保つにある。水酸化アンモニウムはスラリー中に含まれる標準の重クロム酸アンモニウム増感剤を蛍光体によつて吸収されない普通のクロム酸塩に転化する。この緩衝剤の使用により各個の蛍光体粒子上に粘着性、ゼラチン状の水酸化イットリウム表面層の形成は防止される。

この複雑な化学的に敏感な製造操作と両立する水酸化物の生成およびクロム酸塩イオンの吸着を防止する方法が要請される。

本発明による重クロム酸イオン含有水性スラリー中の酸化イットリウム蛍光体の劣化防止方法はスラリーに測定量のポリカルボン酸アンモニウム塩を添加することとを特徴とする。

選定されたポリカルボン酸アンモニウムをスラリーに添加することにより長期間にわたつてクロム酸イオンの吸着を有効に防止し、また水酸化イットリウム表面層の生成を除去できることが判明した。ポリビニルアルコール含有水性スラリーと相溶性である好適な添加剤は蛍光体重塩に

落いて約1重量部の量のシユウ酸アンモニウムである。

本発明の有効性を示す試験結果を以下に記述する。慣用の割合の重クロム酸アンモニウムを含有する水に分散した被覆してない細かく粉砕した慣用の酸化イットリウム蛍光体を使用して対照スラリーを造つた。このスラリーを放置してポットライフを確認した。クロム酸イオンの吸着は8時間以内に起つた。

シユウ酸アンモニウム、クエン酸アンモニウムおよび酒石酸アンモニウムをそれぞれ添加した以外は上記対照スラリーと同一の3種の他のスラリー混合物を造つた。これらのポリカルボン酸アンモニウムをスラリー中に含有される蛍光体重塩に基いて約1重量部の量でスラリー中に含有させた。シユウ酸アンモニウムはクロム酸イオンの吸着を75〜100時間遅延させた。クエン酸アンモニウムもクロム酸イオンの吸着を75〜100時間遅延させた。酒石酸アンモニウムはクロム酸イオンの吸着を350時間遅延させ

た。

カラースクリーン製作工程に就し、蛍光体スラリーをポリビニルアルコール、ゼラチン、カゼインのような光重合性物質と混合する。ポリビニルアルコールが好適である。シユウ酸アンモニウムはこの混合したスラリーと非常に相溶性である。酸化イットリウムはシユウ酸イットリウムに転化し、このシユウ酸イットリウムはクロム酸イオンを吸着しないし、また水酸化の生成を阻止する。ポリカルボン酸アンモニウムの量はその溶解度により管理される。シユウ酸塩、クエン酸塩および酒石酸塩は水性スラリーに溶解度が悪く、蛍光体の重量に基いて少くとも約0.5重量部の添加が酸化イットリウムとの反応のために前記塩が十分に溶解していることを確保するために必要である。

スラリーのpHを制御するために水酸化アンモニウムを添加することもこれらのポリカルボン酸アンモニウムの使用と両立する。こうして酸化イットリウムが水酸化物に転化する反応を阻

止するためにスラリーの pH を約 9 ~ 9.5 に維持するの に十分な水酸化アンモニウムをもスラリーに添加するのが望ましい。

酸化物螢光体粒子上のポリカルボン酸イットリウム表面層は部分的に製作した未封止受像管を加熱して重合したポリビニルアルコールまたは容易に揮発性の有機化合物のような揮発性成分を揮発させる慣用の徐冷 ( lehring ) 作業中に容易に酸化する。こうして得られた受像管は赤色エミッタとして存在する非常に効率よい酸化イットリウム螢光体を備えることとなる。

特許出願人代理人 曾 我 道 照

#### ▲ 前 記 以 外 の 発 明 者

住 所 アメリカ合衆国、ペンシルベニア州、プロスパーグ、  
リンド・ストリート、111  
氏 名 ダグラス・アーノルド・グリスウオールド

住 所 アメリカ合衆国、ニューヨーク州、ホースヘツズ、  
エンパイア・ドライブ、104  
氏 名 ハイマンシュ・マツカントレイ・ペイテル